

Best Available Copy

PCT/JP 03/10428

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO

22 FEB 2005

19.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-312226

[ST. 10/C]: [JP2002-312226]

出 願 人
Applicant(s): 大同特殊鋼株式会社

REC'D 03 OCT 2003

WIPO

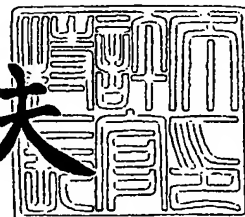
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【提出日】 平成14年10月28日

【整理番号】 H14-2720

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 08/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目 3 0 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

【氏名】 金田 安司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目 3 0 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

【氏名】 高木 忍

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目 3 0 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

【氏名】 久田 建男

【特許出願人】

【識別番号】 000003713

【氏名又は名称】 大同特殊鋼株式会社

【代表者】 ▲高▼山 剛

【代理人】

【識別番号】 100070161

【弁理士】

【氏名又は名称】 須賀 総夫

【電話番号】 03-3534-1980

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008899

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708849

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐食性導電部材とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属基材の表面の少なくとも一部に厚さ 100nm 以下の貴金属の薄膜を形成した材料において、貴金属層および基材と貴金属層との中間層の内部に存在する不純物の量を、それぞれ、C：1.5%以下、P：1.5%以下、O：1.5%以下、S：1.5%以下であって、C+P+O+S：4.0%以下に規制したことを特徴とする耐食性導電部材。

【請求項 2】 基材金属がステンレス鋼である請求項 1 の導電性耐食部材。

【請求項 3】 ステンレス鋼がオーステナイト系ステンレスである請求項 2 の耐食性導電部材。

【請求項 4】 貴金属層および中間層の内部において、最大の Cr/F e 比が 3 以下、最大の Ni/F e 比が 2 以下である請求項 3 の耐食性導電部材。

【請求項 5】 薄膜を構成する貴金属が、Au, Pt, Pd, Rh もしくは Ru、またはこれらの混合物、またはこれらを主材とする合金である請求項 1 の耐食性導電部材。

【請求項 6】 金属基材の表面の少なくとも一部に貴金属の薄膜を形成した材料を製造する方法であって、金属基材の表面に存在する汚染被膜を物理的および（または）化学的な方法により除去して清浄な表面を露出させ、その直後に、表面が再度汚染されるに先だって貴金属被膜を形成することを特徴とする耐食性導電部材の製造方法。

【請求項 7】 燃料電池用金属セパレータである請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の耐食性導電部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用の金属セパレータを代表とする耐食性導電部材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池用の金属セパレータおよび集電部材に関して、耐食性を維持し接触抵抗を低くするために、ステンレスなどの金属基材の表面に薄い金メッキを施すことが提案されている（特開平10-228914）。同様な処理は、各種の電気接点や端子の材料に関しても有用である。上記の提案によれば、ステンレス基材上に直接、厚さ0.01～0.06 μm の金メッキを施したものは、硝酸曝気試験（JIS H8621）1時間後においてもCr溶出が確認されず、ピンホールは形成されていないとしている。

【0003】

しかし、実際の固体高分子形燃料電池内では、温度が100℃近くなることも加わり、金属セパレータは、もっと過酷な環境にさらされることになるから、よりきびしい試験、たとえばpH2の沸騰硫酸液中に168時間浸漬する試験の後においても、金属イオンが溶出しないという、高い耐食性が要求される。メッキの厚さを増せば、問題は実質上解消するが、燃料電池用金属セパレータは多数枚を積層して使用するものであり、そのメッキ厚さは100nm以下でなければ、コスト的に実用に耐えない。

【0004】

前掲の特開平10-228914に記載された金メッキ法、すなわち、「脱脂→洗浄→表面活性化→洗浄→金メッキ→洗浄→乾燥」の工程にしたがって、金属基材とくにステンレス基材上に金メッキ膜（厚さ0.01～0.06 μm ）を形成したものは、pH2の沸騰硫酸液中に168時間浸漬する試験をすると、金属基材を構成する元素の溶出が検出され、その溶出量は、場合によりかなり変動があることがわかった。つまり、金属基材表面上へ既知の方法で金メッキを施すだけでは、固体高分子形燃料電池に使用可能な金属セパレータのような、高い耐食性をもった導電部材は得られない、ということが明らかである。

【0005】

発明者らは、上記のようなきびしい試験に耐える導電性耐食部材を提供することを意図し、既知の金メッキ製品の耐食性が不十分である理由を追及した。その結果、つぎのような結論に至った。

- ・金属基材の表面およびメッキされた貴金属の薄膜内には、意外に多量の不純物が存在し、これらが薄膜の耐食性を損っていること、
- ・貴金属の薄膜と基材金属との間には、少なくとも部分的に、不純物を含有する中間層が存在して、薄膜自体の基材金属への密着性を低下させていること、
- ・このような不純物は、金属基材表面の不動態被膜、酸化被膜、汚染被膜など、耐食性にとって有害な異種被膜を十分に除去することができないまま、直接貴金属薄膜を形成したために含有されたと考えられること。

【0006】

上記の結論を概念的に図示すると、図1の上段にみるようになる。これは単なる想像ではなく、図1の下段に示すような、オージェ分析を行なった実験事実に基づいている。

【0007】

このような異種被膜および中間層が存在すると、つぎのような不都合が引き起こされる。

- ・異種被膜成分が貴金属薄膜中のピンホールとなり、腐食の起点となる。
- ・中間層の電気伝導度が低い部分があると、電解メッキの過程で電流密度が変動したり、場所により不均一になって、ピンホールを増加させたり、薄膜の緻密さを低くする。
- ・中間層と貴金属薄膜との密着性が悪いと、なんらかの外的刺激により、貴金属薄膜が簡単に剥離する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記のような問題を克服し、金属基材の上に貴金属の薄膜を設けてなる耐食性導電部材において、ピンホールがきわめて少なく、薄膜が緻密であって基材金属によく密着しており、したがって過酷な使用環境に耐える耐食性導電部材、とりわけ燃料電池の金属セパレータを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成する本発明の耐食性導電部材は、金属基材の表面の少なくとも

も一部に厚さ100nm以下の貴金属の薄膜を形成した材料において、貴金属層および基材と貴金属層との中間層の内部に存在する不純物の量を、それぞれ、C:1.5%以下、P:1.5%以下、O:1.5%以下、S:1.5%以下であって、C+P+O+S:4.0%以下に規制したことを特徴とする。これらの規制値がもつ意義は、後記する実施データにより裏付けられる。

【0010】

【発明の実施形態】

このような低不純物含有量の貴金属薄膜を有する耐食性導電部材を製造する本発明の方法は、金属基材の表面に存在する汚染被膜を物理的および（または）化学的な方法により除去して清浄な表面を露出させ、その直後に、表面が再度汚染されるに先だって貴金属被膜を形成することを特徴とする。

【0011】

基材金属は、表面の耐食性を要求される部分を完全に貴金属で被覆できるのであれば、任意のものを選択できるが、基材自体がある程度の耐食性を有していれば有利であり、この観点から、ステンレス鋼であることが好ましい。とくに、耐食性にすぐれたオーステナイト系ステンレス鋼が有用である。

【0012】

基材にオーステナイト系ステンレス鋼を使用すれば、その主要成分であるFe, CrおよびNiが、基材と貴金属薄膜層との中間層に、また貴金属層の内部にさえ現れる。そのようにして貴金属層の内部および中間層に現れるこれら元素の存在割合も、耐食性にとってとくに重要であることが明らかになった。すなわち、貴金属薄膜層および中間層の内部において、最大のCr/Fe比が3以下、最大のNi/Fe比が2以下であることが好ましい。この裏付けも、後記する実施データにみるとおりである。

【0013】

薄膜を構成する貴金属は、Au, Pt, Pd, RhもしくはRu、またはこれらの混合物のいずれであってもよい。貴金属としての特性を維持している限りにおいては、これらを主材とする合金であってもよい。

【0014】

金属基材の表面に存在する異種物質からなる汚染被膜、すなわち不動態被膜、酸化被膜、汚染被膜などを除去して清浄な表面を露出させる、物理的および（または）化学的な方法には、ウエット式およびドライ式の両方が可能である。前者の代表は電解研磨液による洗浄であり、後者の代表は真空イオン照射である。ここで「電解研磨液」は、電解研磨に常用されている溶液のほか、20%硫酸のような、腐食液を包含する。

【0015】

汚染被膜を除去した「直後に、表面が再度汚染されるに先だって」は、たとえばステンレス鋼の場合、「表面の不動態被膜を除去したのち再度不動態が形成されるまで」を意味し、このインターバル時間は、できるだけ短時間であることが望ましい。現実の操業における具体的なめやすをいえば、清浄化をウエット式で行なうにせよドライ式で行なうにせよ、おおよそ1分以内に、貴金属薄膜の形成を開始することが必要である。インターバルを短くするには、清浄化をウエット式で行なった場合は、貴金属薄膜の形成もまたウエット式で、すなわち電解メッキまたは無電解メッキで行なうことが好都合であり、清浄化をドライ式で行なった場合は、貴金属薄膜の形成もまたドライ式で、すなわち真空薄膜製膜法であるスパッタリングまたはイオンアシスト真空蒸着で実施することが好都合である。

【0016】

【実施例】

異種被膜を除去する清浄化を、ウエット法またはドライ法により行なった。まず、ウエット法の代表的な工程を示せば、つぎのとおりである。

- 1) 脱脂：オルトケイ酸ナトリウム 40 g/l および界面活性剤 1 g/l を溶解した溶液を 60℃ に保ち、その中へ約 1 分間浸漬する。
- 2) 洗浄および乾燥：純水中で超音波処理したのち、乾燥空気中に置くか、または乾燥窒素ガスなどをブローする。
- 3) 汚染被膜除去：10%硫酸液を 60℃ に保ち、その中で、被処理材を陽極にして、電流密度約 5 A/dm² で約 1 分間の電解をする。
- 4) 洗浄および乾燥：上記と同じ。
- 5) 活性化：10%硫酸液を 60℃ に保ち、その中へ約 1 分間浸漬する。

- 6) 洗浄および乾燥: 上記と同じ。
- 7) 貴金属メッキ: 貴金属の塩を溶解したメッキ浴中で電解メッキする。
- 8) 洗浄および乾燥: 上記と同じ。

【0017】

ドライ法の工程は、代表的にはつぎのとおりである。

- 1) 脱脂: オルトケイ酸ナトリウム 40 g/l および界面活性剤 1 g/l を溶解した溶液を 60℃ に保ち、その中へ約 1 分間浸漬する。
- 2) 洗浄および乾燥: 純水中で超音波処理したのち、乾燥空気中に置くか、または乾燥窒素ガスなどをブローする。
- 3) 真空排気: 1×10^{-6} Torr まで
- 4) 汚染被膜除去: 真空排気後、5 mTorr のアルゴンガスを導入し、ビーム電流 250 mA でイオン化し、アルゴンイオンを被処理材の表面に約 5 分間照射する。
- 5) 貴金属製膜: アルゴンガス中のスパッタリングまたは真空蒸着。

【0018】

下記の実施例において行なった清浄化処理は、若干の変更を伴うものもあるので、それらを一括して示す。

- A: 前記したウェット法の代表例のとおり。
- B: 上記 A の工程 3) 汚染被膜除去において、室温に保った 5 % 硫酸液に約 30 秒間浸漬する。
- C: 上記 A の工程 3) 汚染被膜除去において、室温に保った 10 % 塩酸液に約 30 秒間浸漬する。
- D: 前記したドライ法の代表例のとおり。
- E: 上記 D の工程 4) 汚染被膜除去において、真空排気後、3 mTorr のアルゴンガスを導入し、ビーム電流 100 mA でイオン化し、アルゴンイオンを被処理材の表面に約 3 分間照射する。

【0019】

金属基材として各種のステンレス鋼（いずれもオーステナイト系）を使用し、上記 A～E のいずれかの手段による清浄化を行ない、所定のインターバル時間が経過した後、電解メッキまたはスパッタリングにより、Au, Pt, Pd, Rh

またはRuの薄膜を形成した。金属基材の種類、清浄化手段、インターバル時間、薄膜形成法および膜厚を、表1に示す。

【0020】

得られた耐食性導電材についてオージェ分析を行なって、貴金属薄膜および中間層内の不純物であるC, P, O, Sの含有量を測定するとともに、中間層内のCr/Feの比およびNi/Feの比を調べた。続いて、pH2の沸騰硫酸に168時間浸漬する試験を行なった。硫酸液400ml中に溶出したFe, NiおよびCrのイオンの量を測定し、Feの溶出量が0.2mgを超過するか、またはFe+Ni+Crの溶出量合計が0.3mgを超過した場合を不合格とした。結果を表2にまとめて示す。

【0021】

表1

区分 No.	基材金属 S U S	清浄化 手段	貴金属	被覆手段	膜厚 (nm)	インター バル(分)
実施例1	316L	A	Au	電解メッキ	40	0.2
実施例2	316L	A	Au	電解メッキ	40	0.8
実施例3	316L	A	Au	電解メッキ	10	0.4
実施例4	316L	A	Au	電解メッキ	80	0.4
比較例1	316L	A	Au	電解メッキ	40	1.5
比較例2	316L	B	Au	電解メッキ	40	0.4
比較例3	316L	C	Au	電解メッキ	40	0.4
実施例5	304	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例6	304L	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例7	316	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例8	XM7	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例9	316J1L	A	Au	電解メッキ	10	0.5
実施例10	317J1	A	Au	電解メッキ	20	0.5
実施例11	431	A	Au	電解メッキ	80	0.2
実施例12	316L	D	Au	スパッタ	40	0.1
比較例4	316L	D	Au	スパッタ	40	3.0
比較例5	316L	E	Au	スパッタ	40	0.2
実施例13	301	D	Pt	スパッタ	40	0.1
実施例14	310S	D	Pd	スパッタ	40	0.1
実施例15	347	D	Rh	スパッタ	40	0.1
実施例16	316L	D	Ru	スパッタ	40	0.1

【0022】

表 2

区分No.	貴金属薄膜層および中間層						イオン溶出量				合 否 判 定	
	不純物濃度最大値					濃度比最大						
	C (%)	P (%)	O (%)	S (%)	計 (%)	Cr/Fe Ni/Fe	Fe (mg)	Ni (mg)	Cr (mg)	計 (mg)		
実施例 1	1.0	0.9	0.0	0.0	1.9	0.7 0.9	0.04	0.01	0.01	0.06	○	
実施例 2	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0	0.5 0.8	0.03	0.01	0.01	0.05	○	
実施例 3	1.2	1.2	0.2	0.3	2.9	0.9 0.8	0.15	0.03	0.02	0.20	○	
実施例 4	1.0	1.1	0.0	0.0	2.1	0.8 0.8	0.04	0.01	0.01	0.06	○	
比較例 1	2.8	1.2	1.6	0.3	5.9	0.7 0.9	0.28	0.03	0.02	0.33	×	
比較例 2	4.0	3.0	0.7	1.6	9.3	2.8 1.4	0.34	0.09	0.10	0.53	×	
比較例 3	1.1	1.1	0.4	0.9	3.5	3.1 2.2	0.22	0.06	0.06	0.34	×	
実施例 5	1.4	1.0	0.0	0.0	2.4	1.2 0.8	0.16	0.01	0.01	0.18	○	
実施例 6	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0	0.9 0.9	0.05	0.01	0.01	0.07	○	
実施例 7	1.3	0.9	0.0	0.0	2.2	0.7 0.7	0.15	0.01	0.01	0.17	○	
実施例 8	1.0	1.1	0.0	0.0	2.1	0.6 0.6	0.05	0.01	0.01	0.07	○	
実施例 9	1.1	1.3	0.2	0.4	3.0	0.6 0.7	0.07	0.02	0.03	0.12	○	
実施例10	1.2	1.1	0.1	0.2	2.6	0.7 0.6	0.04	0.01	0.01	0.06	○	
実施例11	1.1	0.8	0.2	0.1	2.2	0.7 0.0	0.11	0.00	0.05	0.16	○	
実施例12	1.0	0.9	0.0	0.0	1.9	1.0 0.9	0.05	0.01	0.01	0.07	○	
比較例 4	8.0	6.0	3.0	2.0	19	2.8 1.4	0.50	0.12	0.13	0.75	×	
比較例 5	2.5	2.2	1.0	0.5	6.2	2.5 1.2	0.36	0.09	0.10	0.55	×	
実施例13	1.1	0.9	0.0	0.0	2.0	1.0 0.9	0.08	0.02	0.02	0.12	○	
実施例14	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0	1.0 0.9	0.09	0.02	0.01	0.12	○	
実施例15	1.2	0.9	0.0	0.0	2.1	1.0 0.9	0.09	0.02	0.01	0.12	○	
実施例16	1.0	1.1	0.0	0.0	2.1	1.0 0.9	0.07	0.01	0.02	0.10	○	

【0 0 2 3】

【発明の効果】

ステンレス鋼のような基材金属の表面に、金などの貴金属の薄膜を形成した場合、その薄膜の性質、とくにピンホールの有無や量、また基材への薄膜の密着性などは、薄膜の内部に存在する異種の物質、とくに不純物としてのC、P、O、Sの含有量や、基材と薄膜との間に介在する中間層の組成により顕著に異なることを、発明者らは明らかにした。こうした影響は、貴金属薄膜が100nm以下というごく薄いものである場合、とくに大きいことも、発明者らの確認したところである。

【0 0 2 4】

この発見に基づいて、基材表面を汚染している異種被膜を除去する清浄化操作と、それに続く薄膜形成の操作とを短いインターバルで実施することにより、清浄化した基材表面の再汚染を防ぐことを特徴とし、それによって、不純物がきわめてすくなく、ピンホールもほとんどなく、緻密で基材によく密着した貴金属薄膜層を形成することに成功したのが、本発明である。

【0 0 2 5】

このようにして本発明は、耐食性が高く、電導度も高く、かつ、低い接触抵抗が確保された耐食性導電材、代表的には固体高分子形燃料電池の金属セパレータを与える。この金属セパレータは、表面に設けた貴金属薄膜が数十nmという薄い膜であるにもかかわらず、十分な電導度を有し、かつ高温の使用環境において高い耐食性を示す。コストは、貴金属の使用量が少なくすむので、工業的な実施が容易な水準にある。

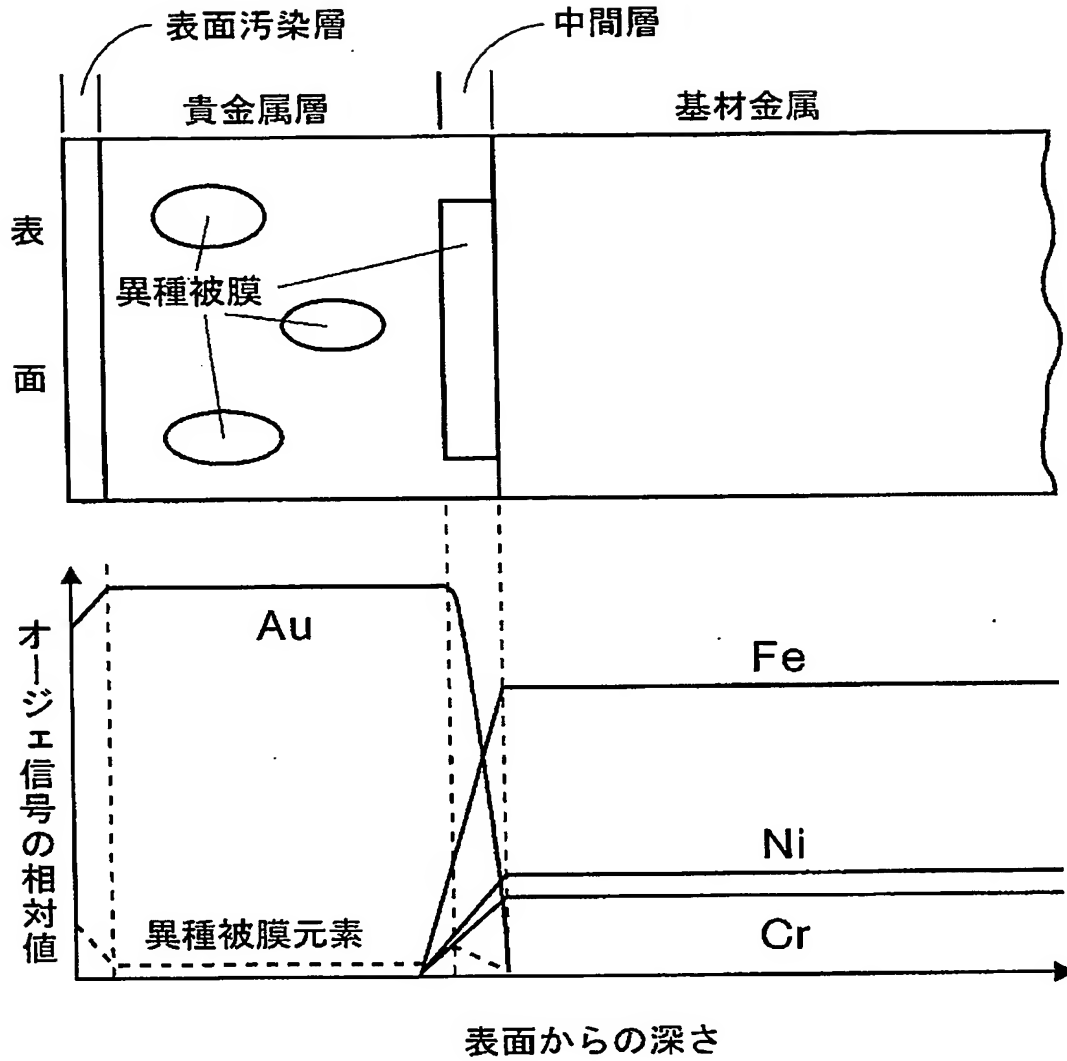
【図面の簡単な説明】

【図1】 金属基材の上に貴金属の薄膜を形成した耐食性導電部材における表面の状態を示すものであって、上段は概念的な断面図であり、下段はそれに対応する、オージェ分析のプロファイルを示したグラフ。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オーステナイト系ステンレス鋼からなる金属基材の表面の少なくとも一部に、100nm以下の厚さで、金など貴金属の薄膜を設けてなる耐食性導電部材、とくに燃料電池用の金属セパレータにおいて、貴金属の薄膜にピンホールが少なく、膜が緻密であって基材金属によく密着しており、したがって過酷な使用環境に耐えるものを提供すること。

【解決手段】 貴金属層および基材と貴金属層との中間層の内部に存在する不純物の量を、それぞれ、C：1.5%以下、P：1.5%以下、O：1.5%以下、S：1.5%以下であって、C+P+O+S：4.0%以下に規制する。あわせて、貴金属層および中間層の内部において、最大のCr/Fe比が3以下、最大のNi/Fe比が2以下であるようにする。基材表面の清浄化後、ただちに貴金属薄膜の形成を行なうことにより、上記の規制が実現する。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 2 - 3 1 2 2 2 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 7 1 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市中区錦一丁目 1 1 番 1 8 号

氏 名

大同特殊鋼株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.